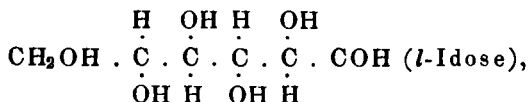


406. Emil Fischer und Irving Wetherbee Fay: Ueber Idonsäure, Idose, Idit und Idozuckersäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 5. August.)

Mit diesen Namen, welche von »idem« abgeleitet sind, bezeichnen wir die letzten noch fehlenden Säuren, Zucker und Alkohole der Mannitgruppe, um den gleichartigen geometrischen Aufbau ihres Moleküls anzudeuten. Denn aus der Configurationsformel des Zuckers,



ist ersichtlich, dass die Anordnung der Hydroxyle und Wasserstoffe an je zwei auf einander folgenden asymmetrischen Kohlenstoffatomen immer die gleiche ist, und dass dieses System im Gegensatze zu den übrigen Hexosen bei der Oxydation keine inactive Weinsäure liefern kann, einerlei, an welcher Stelle die Kohlenstoffkette gesprengt wird.

Die *l*-Idonsäure entsteht neben der *l*-Gulonsäure durch Anlage- rung von Cyanwasserstoff an die Xylose. Sie befindet sich in dem Syrup, welcher beim Auskrystallisiren der Gulonsäure bleibt, und kann daraus durch das gut krystallisirende Brucinsalz isolirt werden. Beim Erhitzen mit Pyridin auf 140° verwandelt sie sich theilweise in *l*-Gulonsäure, und wird umgekehrt durch dieselbe Reaction aus letz- terer gebildet.

Diese Beobachtung ermöglichte auch die Gewinnung der *d*-Idon- säure aus der *d*-Gulonsäure.

Die beiden Idonsäuren liefern bei der Reduction die entsprechen- den Zucker, welche nicht gärfähig sind, und die zugehörigen Hexite, bei der Oxydation dagegen die zweibasischen Idozuckersäuren. Letz- tere sind in dem System der Zuckergruppe an die Stelle der in- zwischen ausgeschiedenen Isozuckersäure getreten¹⁾.

l-Idonsäure.

Für die Bereitung derselben verwendet man am besten ganz reine Xylose. Ihre Combination mit Blausäure wurde in der früher²⁾ beschriebenen Weise ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass die Mischung nicht 2, sondern 6—10 Tage stehen blieb, um den Zucker möglichst vollständig zu verwandeln. Nachdem die Gulonsäure durch wiederholte Krystallisation des Lactons grösstentheils entfernt war, resul- tirte beim Verdampfen der Mutterlauge ein dunkler Syrup, aus wel- chem die Idonsäure am leichtesten durch das Brucinsalz isolirt wird.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3203 u. 3213.

²⁾ Diese Berichte 24, 529.

Zur Bereitung desselben löst man 1 Th. Syrup in 10 Th. Wasser, kocht 10 Min. mit Thierkohle und fügt zu dem heissen Filtrat $2\frac{1}{2}$ Th. reines Brucin. Beim starken Abkühlen scheidet die schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit wieder etwas Brucin aus, und das Filtrat hinterlässt beim Verdampfen auf dem Wasserbade das Brucinsalz als dicken Syrup.

Bevor derselbe erstarrt, wird er mit ziemlich viel Alkohol angerieben, wobei das überschüssige Brucin in Lösung geht, während das Salz der Idonsäure als krystallinische Masse ausfällt. Dasselbe wird filtrirt, nochmals mit dem mehrfachen Volumen absoluten Alkohols sorgfältig ausgekocht, um sicher alles gulonsaure Brucin zu entfernen, und dann aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt; davon ist ungefähr die 200fache Menge nöthig, wenn man längere Zeit am Rückflusskühler kocht. Wird die Lösung auf $\frac{1}{4}$ Volumen eingeeengt, so scheidet sich das Brucinsalz im Laufe von 24 Stunden grösstentheils aus. Die Mutterlauge liefert beim Verdampfen eine zweite, aber viel geringere Krystallisation.

Zur Umwandlung in Säure werden 12 Th. Brucinsalz in 50 Th. heissem Wasser gelöst und mit einer concentrirten Lösung von 10 Th. krystallisirtem Barythydrat versetzt. Die zunächst ölig gefällte Base krystallisirt beim Abkühlen in Eiswasser. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und der gepulverte Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht, um den Rest des Brucins zu entfernen. Dann wird das Barytsalz wieder in Wasser gelöst, das Baryum quantitativ ausgefällt, das Ganze mit Thierkohle aufgekocht und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei bleibt ein fast farbloser oder, wenn man wenig Thierkohle angewandt hat, gelbbraun gefärbter Syrup, welcher ein Gemisch von Idonsäure und ihrem Lacton ist. Die Ausbeute ist verhältnissmässig gut.

40 g Xylose gaben 24 g Gulonsäure-Lacton, 30 g umkrystallisirtes idonsaures Brucin und 9 g syrupförmige Idonsäure.

Der Syrup, dessen Krystallisation nicht gelungen ist, schmeckt und reagirt stark sauer; er löst sich sehr leicht in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol und garnicht in Aether.

Eine Lösung von 0.5 g in 3.5 g Wasser drehte im Eindicimeter-Rohr 5.2° nach links. Obschon diese Zahl sich auf das Gemisch bezieht, so kann sie doch zur vorläufigen Orientirung benutzt werden.

Charakteristisch für die Idonsäure ist ausser dem Brucinsalz die krystallisirte Verbindung des Cadmiumsalzes mit Bromcadmium, welche auch für die Feststellung der Formel benutzt wurde. Um dieses Doppelsalz zu erhalten, wird die Idonsäure mit der gleichen Menge Cadmiumhydroxyd und der zwanzigfachen Menge Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, heiss mit Kohlensäure behandelt und das Filtrat nach Zugabe der berechneten Menge Bromcadmium zum Syrup verdampft.

Derselbe scheidet beim Stehen das Doppelsalz in kleinen Krystallen ab, welche durch Auslaugen mit wenig kaltem Wasser von der gefärbten Mutterlauge befreit werden. Zur Reinigung wird das Salz in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und entweder durch Verdunsten oder durch Zusatz von Alkohol zur Krystallisation gebracht. Es bildet sehr feine, farblose Nadeln und hat, 12 Stunden über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung:



Das Krystallwasser entweicht völlig bei 100°.

Analyse: Ber. Procente: H₂O 2.27.

Gef. » » 2.40.

Ber. für (C₆H₁₁O₇)₂Cd + CdBr₂.

Procente: Br 20.67, Cd 28.94.

Gef. » » 20.45, » 29.08.

Eine wässrige Lösung des Doppelsalzes, welche 10.562 pCt. enthielt und das specifische Gewicht 1.076 hatte, drehte bei 20° im Eindecimeter-Rohr 0.37 nach links. Daraus berechnet sich die specifische Drehung:

$$[\alpha]_D^{20} = -3.25.$$

Das Salz löst sich in ungefähr der gleichen Menge heissem Wasser. Getrocknet fängt es gegen 190° an, sich gelbbraun zu färben und schmilzt beim raschen Erhitzen völlig bis 205° (corr.) unter starker Gasentwicklung.

In allen diesen Eigenschaften erinnert die Verbindung an das entsprechende Derivat der Xylonsäure¹⁾.

Das Brucinsalz, dessen Bereitung oben beschrieben ist, krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen Prismen oder langen viereckigen Blättchen, welche häufig kugelförmig verwachsen sind, und schmilzt beim raschen Erhitzen zwischen 180—185° (corr. 185—190°) unter starker Zersetzung. In Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Von kochendem Methylalkohol verlangt es beim längeren Kochen ungefähr 200 Theile zur Lösung²⁾.

Die neutralen Salze der Idonsäure mit Calcium, Baryum, Cadmium und Blei sind amorph und in Wasser sehr leicht löslich. In Wasser unlöslich ist dagegen ein basisches Bleisalz, welches aus der Lösung der Säure oder ihrer neutralen Salze durch zweifach basisch essigsaures Blei als dicker weisser Niederschlag gefällt wird. Das Salz kann auch zur Abscheidung der Idonsäure benutzt werden.

¹⁾ Bertrand, Bull. soc. chim. [3], V, 556.

²⁾ Zum Vergleich haben wir das Brucinsalz der *l*-Gulonsäure dargestellt. Dasselbe schmilzt zwischen 155 und 158° unter Zersetzung und ist in heissem absoluten Alkohol, wovon es ungefähr 50 Theile verlangt, viel leichter löslich, als das idonsaure Brucin.

Das Phenylhydrazid entsteht auf die gewöhnliche Art und ist in Wasser sehr leicht löslich; aus heissem absoluten Alkohol scheidet es sich in der Kälte als feste amorphe Masse ab. Krystallinisch haben wir es bis jetzt nicht erhalten.

Umwandlung der *l*-Idonsäure in *l*-Gulonsäure.

2 g ganz reine syrupöse Idonsäure wurden mit 1.5 Pyridin und 8 g Wasser im geschlossenen Rohr 3 Stunden im Oelbad auf 140° erhitzt. Dabei hatte sich die Lösung braun gefärbt. Sie wurde nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von 3 g krystallisiertem Barythydrat bis zur Entfernung des Pyridins gekocht, dann mit Schwefelsäure quantitativ gefällt, mit Thierkohle behandelt und die Mutterlauge zum Syrup verdampft. Beim längeren Stehen schied sich das Gulonsäurelacton in Krystallen ab. Dasselbe wurde nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol durch den Schmelzpunkt identificirt. Seine Menge betrug 0.4 g.

Umwandlung der *l*-Gulonsäure in *l*-Idonsäure.

Dieselbe vollzieht sich unter den gleichen Bedingungen wie die vorhergehende Reaction. Nachdem die unveränderte Gulonsäure durch Krystallisation des Lactons möglichst vollständig entfernt war, wurde die Idonsäure durch das Brucinsalz isolirt. Das letztere zeigte, nachdem es durch Auslaugen mit heissem absoluten Alkohol und durch Krystallisation aus Methylalkohol gereinigt war, den Schmelzpunkt 185—190° und die sonstigen Eigenschaften des idonsauren Brucins.

l-Idose.

Für die Bereitung des Zuckers diente das zuvor erwähnte syrupartige Gemisch von Idonsäure und ihrem Lacton, welches aus dem reinen Brucinsalz gewonnen war. Die Reduction geschah in eiskalter 10 procentiger wässriger Lösung; sie erforderte die 10 fache Menge $2\frac{1}{2}$ procentigen Amalgams.

Die Menge des Zuckers war dann so gross, dass 1 Th. der Flüssigkeit 9 Th. Fehling'sche Lösung reducirte. Auf die gewöhnliche Art isolirt, bildet der Zucker einen Syrup, welcher aber eine erhebliche Menge von idonsaurem Natrium enthält. Auf seine völlige Reinigung mussten wir aus Mangel an Material verzichten.

Eine mit Hefeabsud versetzte sterilisirte 10 procentige wässrige Lösung von *l*-Idose zeigte nach dem Einführen von reiner Froberg-Hefe selbst im Laufe von 14 Tagen bei 20—25° kein Zeichen von Gährung.

Mit essigsäurem Phenylhydrazin in der üblichen Weise behandelt, liefert die Idose ein Osazon, welches von dem Gulosazon nicht zu unterscheiden ist.

l-Idit.

Für seine Darstellung ist die Isolirung der Idose überflüssig. Man behandelt vielmehr den durch Reduction der Idonsäure erhaltenen Zucker sofort weiter mit Natriumamalgam, anfangs noch in schwach saurer, später in schwach alkalischer Lösung, bis eine Probe die Fehling'sche Flüssigkeit kaum mehr verändert. Die Reduction geht hier so rasch von statten, dass bei Anwendung von 5 g Idonsäure die ganze Operation bei fortwährendem Schütteln nicht länger als 2 Stunden in Anspruch nahm. Zum Schluss wurde die Flüssigkeit genau neutralisirt, bis zur beginnenden Krystallisation des Natriumsulfats eingedampft und in die 10fache Menge heissen absoluten Alkohols eingegossen. Die sofort filtrirte Lösung hinterliess beim Verdampfen einen farblosen Syrup, welcher ziemlich viel idonsaures Natrium enthielt.

Der Idit wurde daraus als Benzalverbindung abgeschieden. Wir lösten für den Zweck 1 Th. Syrup in 2 Th. Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 und fügten 2 Th. reinen Benzaldehyds zu. Beim starken Durchschütteln erstarrte die Masse sofort durch Abscheidung des Tribenzalidits.

Die Mischung blieb 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wurde dann mit Wasser verdünnt, filtrirt, erst mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute scheint fast quantitativ zu sein. Das Product wurde in 120 Th. warmem Aceton gelöst; die die auf die Hälfte eingeeengte Lösung schied in der Kälte die Benzalverbindung in feinen, langen, farblosen Nadeln ab, welche die Zusammensetzung $C_6H_5O_6(CH.C_6H_5)_3$ zeigten.

Analyse: Ber. Procente: C 72.64, H 5.83.

Gef. » » 72.4, » 5.85.

Der Tribenzalidit ist in Wasser unlöslich und auch in heissem Alkohol oder Aether sehr schwer löslich; leichter wird er von warmem Chloroform, Benzol und Aceton aufgenommen. Eine gesättigte Lösung, welche durch einstündiges Kochen von überschüssiger fein gepulverter Substanz mit trockenem käuflichen Aceton (Sdp. 56—58°) hergestellt war, enthielt 1 Th. Tribenzalidit auf 105 Th. Aceton.

Um einen Vergleich mit dem sonst sehr ähnlichen Tribenzalmannit zu haben, wurde dessen Löslichkeit unter den gleichen Bedingungen bestimmt und dabei das Verhältniss 1:34.5 gefunden. Geringer ist der Unterschied im Schmelzpunkt.

Der Tribenzalidit sintert gegen 215° und schmilzt vollständig zwischen 219 und 223° (corr. 224—228°). Unter denselben Bedingungen schmolz der Tribenzalmannit bei 213—217° (corr. 218—222°). Meunier gab 207° an.¹⁾

¹⁾ Compt. rend. 106, 1426.

Um den Idit aus der Benzalverbindung zu regenerieren, wurde dieselbe mit 40 Th. 5 procentiger Schwefelsäure und 8 Th. Alkohol in einem Bleikolben 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, dann der gebildete Benzaldehyd weggekocht, nach Ersatz von Wasser und Alkohol wiederum 2 Stunden erhitzt und diese Operation nochmals wiederholt, bis fast völlige Lösung eingetreten war. Die Flüssigkeit hinterliess nach Entfernung der Schwefelsäure beim Verdampfen den Idit als farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen Syrup.

l-Idozuckersäure.

Syrupförmige Idonsäure wird mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 während 24 Stunden auf 50° erwärmt, dann die Lösung mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade unter Umrühren möglichst rasch zum Syrup verdampft. Diesen löst man in der 50fachen Menge Wasser, kocht mit überschüssigem reinen Calciumcarbonat $\frac{1}{2}$ Stunde, wobei die Flüssigkeit braun wird, behandelt schliesslich mit Thierkohle und lässt das gelbe Filtrat erkalten.

Dabei scheidet sich idozuckersaures Calcium als gelbes krystallinisches Pulver ab. Dasselbe wird nach 12 Stunden filtrirt und die Mutterlauge auf $\frac{1}{3}$ Volumen eingedampft. Nimmt dieselbe hierbei eine saure Reaction an, so muss sie von Neuem mit Calciumcarbonat gekocht werden. Die Lösung liefert dann bei längerem Stehen in der Kälte eine zweite Krystallisation. Die gesammte Ausbeute beträgt etwa 60 pCt. der angewandten Idonsäure. Da das Salz wegen der geringen Löslichkeit schwer umzukrystallisiren ist, so wird es am besten auf folgende Art gereinigt.

3.5 Th. fein zerriebenes Product werden in eine heisse Lösung von 2 Th. krystallisirter Oxalsäure in 45 Th. Wasser eingetragen und so lange damit erwärmt, bis der Niederschlag nur mehr aus feinkörnigem Calciumoxalat besteht.

Dann fügt man wieder $2\frac{1}{2}$ Theile Calciumcarbonat hinzu, kocht, bis die Lösung ganz neutral geworden ist, entfärbt schliesslich in der Hitze mit Thierkohle und verdampft das Filtrat bis zur Hälfte des Volumens. Beim Erkalten fällt das Calciumsalz als weisses, undeutlich krystallinisches Pulver aus. Die eingedampfte Mutterlauge liefert eine zweite Krystallisation. Findet die Abscheidung des Salzes aus verdünnter Lösung sehr langsam statt, so bildet es äusserst feine, farblose Blättchen, welche meist zu dichten Büscheln oder Kugeln verwachsen sind.

Schönere Eigenschaften besitzt das Kupfersalz, welches deshalb für die Analyse benutzt wurde. Um dasselbe zu bereiten, löst man .5 Theile Kupferniträt in 20 Theilen Wasser und fügt in der Hitze 2.Theile gepulvertes idozuckersaures Calcium hinzu, welches sich beim starken Umrühren sehr rasch löst. Die sofort filtrirte Flüssig-

keit scheidet nach kurzer Zeit schon in der Hitze das Kupfersalz in schwach blau gefärbten Krystallen ab, welche unter dem Mikroskop als dicke und sehr kurze Säulen oder auch als Würfel erscheinen. Man lässt die Flüssigkeit am besten erst im Laufe von mehreren Stunden erkalten. Die Mutterlauge giebt beim Verdünnen mit Wasser einen amorphen Niederschlag.

Das zunächst an der Luft und dann mehrere Stunden im Exsiccator getrocknete Salz hat die Formel $C_6H_8O_8Cu + 2H_2O$. Das Krystallwasser entweicht zum Theil beim mehrtägigen Stehen im Vacuum-Exsiccator und vollständig bei 6stündigem Erhitzen auf 120° , wobei das Salz eine stark blaue Farbe annimmt.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 11.70.

Gef. » » 12.14, 12.03.

Berechnet für $C_6H_8O_8Cu$: Procente Cu 23.36, C 26.53, H 2.95.

Gef. » » 23.29, » 26.27, » 3.15.

Das Salz ist in heissem Wasser sehr schwer löslich und unterscheidet sich dadurch noch mehr, als durch die Krystallform und die Zusammensetzung von dem isozuckersauren Kupfer, welches aus heissem Wasser leicht krystallisirt werden kann.

Zur Bereitung der freien Idozuckersäure wurde das reine Kupfersalz feinzerrieben, in warmem Wasser suspendirt und durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt. Zur Klärung musste die Flüssigkeit schliesslich mit etwas reiner Thierkohle gekocht werden. Das farblose Filtrat hinterliess beim Verdampfen die Säure als farblosen Syrup, der stark sauer reagirt und sich in Wasser sehr leicht löst. Wir haben nur wenig davon unter Händen gehabt und ihn deshalb bisher nicht krystallisirt erhalten. Ob derselbe zweibasische Säure oder eine Lactonsäure ist, konnten wir ebenfalls nicht prüfen.

Das Präparat dreht stark nach links. Eine approximative Bestimmung ergab, dass die spezifische Drehung in 5procentiger wässriger Lösung mehr als -100° beträgt.

d-Idonsäure.

Die Gewinnung der Verbindung setzt den Besitz der schwer zugänglichen *d*-Gulonsäure voraus. Von dem Lacton der letzteren haben wir mit vieler Mühe 60 g aus 600 g Zuckersäurelacton nach dem früher ¹⁾ beschriebenen Verfahren dargestellt.

40 g *d*-Gulonsäurelacton wurden mit 28 g Pyridin und 160 g Wasser im geschlossenen Gefäss während 3 Stunden im Oelbad auf 140° erhitzt, und die braun gefärbte Lösung mit 60 g reinem krystallisirtem Barythydrat und 200 ccm Wasser bis zum Verschwinden des Pyridins gekocht. Nachdem der Baryt genau mit Schwefelsäure ge-

¹⁾ Diese Berichte 24, 525.

fällt war, wurde die Mischung durch Behandlung mit Thierkohle theilweise entfärbt und das Filtrat zum Syrup verdampft.

Derselbe schied bei längerem Stehen den grösseren Theil der unveränderten Gulonsäure als krystallisirtes Lacton wieder ab. Die Mutterlauge nochmals verdampft gab eine zweite Krystallisation. Im Ganzen wurden 18.5 g Gulonsäurelacton zurückgewonnen. Um aus der Mutterlauge die *d*-Idonsäure zu gewinnen, wurde dieselbe in das Brucinsalz verwandelt, genau auf dieselbe Art, wie es zuvor bei der *l*-Idonsäure beschrieben ist.

Die Ausbeute an Brucinsalz betrug hier 28 g eines farblosen, aus Methylalkohol umkrystallisirten Präparates.

Das Salz schmilzt beim raschen Erhitzen zwischen 185—190° (corr. 190—195°) unter starker Gasentwicklung, mithin etwas höher als die *l*-Verbindung; das ist nicht auffällig, da bekanntlich die Verbindungen von optischen Antipoden mit einer dritten asymmetrischen Substanz in den physikalischen Eigenschaften differiren.

Die aus dem Brucinsalz auf die früher beschriebene Weise regenerirte *d*-Idonsäure, resp. das Gemisch von Säure und Lacton ist der *l*-Verbindung zum Verwechseln ähnlich, dreht aber selbstverständlich nach rechts. Das Doppelsalz mit Bromcadmium hat ebenfalls die Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + CdBr_2 + H_2O$.

Analyse: Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + CdBr_2 + H_2O$.

Procente: H_2O 2.27.

Gef. » » 2.71.

Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + CdBr_2$.

Procente: Cd 28.94, Br 20.67.

Gef. » » 28.81, » 21.02.

Optische Bestimmung. Eine wässrige Lösung von 11.14 pCt. und vom spec. Gew. 1.078 drehte im Eindecimeterrohr 0.41° nach rechts. Mithin ist spezifische Drehung $[\alpha]_D = + 3.41$. Die Differenz von dem Werthe, welchen die *l*-Verbindung geliefert hat, liegt innerhalb der Beobachtungsfehler.

d-Idose.

Der Zucker, welcher auf die gleiche Weise wie die *l*-Verbindung gewonnen wird, zeigte sich gegen reine Froberg-Hefe ebenso beständig wie jene.

Sein Osazon ist wiederum von demjenigen der *d*-Gulose nicht zu unterscheiden.

d-Idit.

Die Benzalverbindung, welche genau in der früher beschriebenen Weise aus dem Zucker gewonnen war, zeigte ganz denselben Schmelzpunkt wie die *l*-Verbindung und war auch in Löslichkeit und Aussehen derselben zum Verwechseln ähnlich.

d-Idozuckersäure.

Auch hier lässt sich nur das wiederholen, was bei der *l*-Verbindung gesagt ist. Für den Versuch wurde die aus dem Brucinsalz gewonnene *d*-Idonsäure benutzt. Dieselbe gab 70 pCt. ihres Gewichts an rohem und 52 pCt. an gereinigtem *d*-idozuckersaurem Calcium.

Für die Analyse diente wiederum das Kupfersalz.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_8Cu + 2H_2O$.

Procente: H_2O 11.70.

Gef. » » 12.18.

Ber. für $C_6H_8O_8Cu$.

Procente: Cu 23.36.

Gef. » » 23.19.

Die aus dem Kupfersalz gewonnene Säure bildet ebenfalls einen Syrup, welcher sehr stark nach rechts dreht. Die spec. Drehung beträgt mehr als $+100^0$.

Beziehungen zwischen der *d*-Idozuckersäure und der Isozuckersäure aufzufinden, ist uns bisher nicht gelungen.

407. Hans Wislicenus und Ludwig Kaufmann: Notiz über die Reactionen des amalgamirten Aluminiums.

(Eingegangen am 5. August.)

Die Publication unserer Reductionsmethode ¹⁾ mittels activirten Aluminiums und Wasser in indifferenten organischen Lösungsmitteln hat mehrere Reclamationen hervorgerufen. Man ist auf verschiedenen Seiten seit einiger Zeit mit Reactionen ähnlicher Art beschäftigt. Von ganz unabhängigen Publicationen sind ausser der von uns (loc. cit.) bereits citirten Abhandlung von Lieben ²⁾ nur zwei zu erwähnen, die unser Arbeitsgebiet berühren.

Zunächst erschien von Cornelius Radziewanowski ³⁾ eine Abhandlung, in welcher Versuche zur Verwendung von Aluminium mit Quecksilberchlorid als Condensationsmittel speciell für die Friedel-Crafts'sche Synthese beschrieben werden.

Diese Abhandlung erschien, nachdem unser Bericht bereits bei der Redaction der Berichte eingelaufen war. Wir haben jedoch in- folgedessen unsere in dieser Richtung begonnenen Vorversuche eingestellt, obwohl die Versuche des Einen von uns etwas anders ausgeführt waren, insofern, als dabei direct amalgamirtes Aluminium als Condensationsmittel verwendet worden war. Dies bedeutet eine wesentliche Vereinfachung der Methode.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1323.

²⁾ Wien. Mon. 16, 211.

³⁾ Diese Berichte 28, 1135.